# 证　　明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申　请　日：　2002 10 10

申　请　号：　02 1 33122.7

申请类别：　发明

发明创造名称：　一种加氢处理催化剂及其制备方法

申　请　人：　中国石油化工股份有限公司；中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院

发明人或设计人：魏登凌；彭绍忠

中华人民共和国
国家知识产权局局长　王景川

2003 年 11 月 17 日

# 权 利 要 求 书

1、一种加氢处理催化剂，以氧化铝为载体，以硅为助剂，以第VIB金属和/或第Ⅷ族金属为活性组分，其特征在于催化剂的 TPD-$NH_3$ 总酸量为0.6~0.8mmol/g，并且150~250℃的弱酸量和250~400℃的中强酸量分布占总酸量的80%以上。

2、按照权利要求1的所述的加氢处理催化剂，其特征在于催化剂还含有助剂磷。

3、按照权利要求1所述的加氢处理催化剂，其特征在于所述的 TPD-$NH_3$ 总酸量为0.6~0.7mmol/g。

4、按照权利要求1所述的加氢处理催化剂，其特征在于所述的150~250℃的弱酸量和250~400℃的中强酸量分布占总酸量的90%~95%

5、按照权利要求1所述的加氢处理催化剂，其特征在于所述的第VIB族金属为钨和/或钼，第Ⅷ族金属是镍和/或钴。

6、按照权利要求1所述的加氢处理催化剂，其特征在于催化剂的组成及含量如下：以最终催化剂重量为基准，催化剂含氧化钼18～28%，氧化镍2～6%，二氧化硅0.5～7%，五氧化二磷0.5～3%，其余为氧化铝。

7、按照权利要求1或6所述的加氢处理催化剂，其特征在于所述催化剂的物理性质为：孔容为0.30～0.36ml/g，比表面积为150～170$m^2$/g。

8、一种权利要求1所述加氢处理催化剂的制备方法，其特征在于采用如下过程：（1）把氢氧化铝或氧化铝与助挤剂加入预混器混合均匀；（2）加入纳米含硅化合物、胶溶酸水溶液混捏成为可塑体；（3）将所得可塑体挤条成型，所得湿条干燥、焙烧；（4）用钼-镍-磷溶液对所得条形物进行浸渍，浸渍湿条干燥、焙烧，即制得本发明的催化剂。

9、按照权利要求8所述的制备方法，其特征在于所述的纳米含硅化合物为选纳米二氧化硅，粒径为6～100nm。

10、按照权利要求8所述的制备方法，其特征在于步骤（2）所述的纳米含

硅化合物的加入方法可以为下列方法之一：（a）纳米含硅化合物用胶溶酸水溶液润湿后再与含氢氧化铝或氧化铝混捏，（b）用小孔氢氧化铝与胶溶酸水溶液和纳米含硅化合物混合做胶溶剂，然后再与氢氧化铝或氧化铝混捏，（c）纳米含硅化合物用去离子水润湿后与氢氧化铝或氧化铝混捏，（d）分步加入，在上述（a）、（b）和（c）中任两步或两步以上中分别加入，然后再与氢氧化铝或氧化铝混捏。

# 说　明　书

## 一种加氢处理催化剂及其制备方法

1、技术领域

本发明涉及一种石油烃类加氢处理催化剂及其制备方法，特别是重质烃类加氢处理催化剂及其制备方法。

2、背景技术

近年来，为适应保护环境的要求，报道了许多具有较高的脱硫、脱氮和多环芳烃加氢活性的重质馏分油加氢处理催化剂，含氧化铝或含氧化铝-氧化硅的催化剂就是其中之一。US4,568,449、US4,446,248 专利介绍的是以镍、钼、磷为活性组元的负载型加氢催化剂，其载体是将水合氧化铝粉成型后，经干燥并在500～680℃焙烧，使之转化为γ-氧化铝，再用浸渍法负载镍、钼和磷，再经干燥并在 450～600℃焙烧，便得到金属氧化态的催化剂。该催化剂加氢活性比常规的镍-钼催化剂有一定的提高。中国发明专利 CN1047961C 介绍的是以含少量硅和磷的氧化铝为载体，负载镍、钼、磷活性组分的重质馏分油加氢处理催化剂。硅的负载方法是在制备拟薄水铝石过程中加入硅酸钠（水玻璃），然后通过洗涤去除钠离子，磷的负载则是通过在含硅的氢氧化铝凝胶中加入磷酸或磷酸的铵盐和/或用浸渍法负载镍、钼和磷实现的，由于引入体系的硅源（水玻璃）系胶体物质，与氧化铝接触时处于不均匀状态，使得氧化硅在氧化铝表面上的分布不均匀，限制二氧化硅的利用率，进而削弱改善催化剂表面性质的作用，如影响催化剂表面酸强度的分布范围，增加大于 400℃的强酸量的比例，特别是降低 150~250℃的弱酸量和 250~400℃的中强酸量占总酸量的比例，这不仅影响催化剂表面金属分布状态和分散程度；而且催化剂过多的强酸中心酸性较强，初活性较高，积炭速度快，失活快，寿命短，因此，不适于重质馏分油的加氢处

理反应。

3、发明内容

针对现有技术的不足，本发明提供一种助剂硅在氧化铝表面分布均匀、催化剂酸性适宜、催化剂活性高的重质馏分油加氢处理催化剂及其制备方法。

本发明的加氢处理催化剂以氧化铝为载体，以硅为助剂，还可以含助剂磷，以第ⅥB 金属和/或第Ⅷ族金属为活性组分，催化剂的 TPD-$NH_3$ 总酸量为 0.6~0.8mmol/g，优选为 0.6~0.7mmol/g，并且 150~250℃的弱酸量和 250~500℃的中强酸量占总酸量的 80%以上，最好为 90%~95%。这种催化剂的酸强度分布，可以改善催化剂表面电性质，从而改善催化剂表面金属分布状态和分散均匀。

上述第ⅥB 族金属为钨元素和/或钼元素，第Ⅷ族金属是镍元素和/或钴元素。本发明催化剂的优选组成及含量如下：以最终催化剂重量为基准，催化剂含氧化钼 18～28%，氧化镍 2～6%，二氧化硅 0.5～7%，五氧化二磷 0.5～3%，其余为氧化铝。催化剂的优选物理性质为：孔容为 0.30～0.36ml/g，比表面积为 150～170$m^2$/g，堆积密度大于 0.90g/ml。

本发明催化剂的制备方法为：（1）把氢氧化铝或氧化铝与助挤剂等按需要的比例加入预混器混合均匀；（2）加入纳米含硅化合物（如纳米二氧化硅）、胶溶酸水溶液等混捏成为可塑体；（3）将所得可塑体挤条成型，所得湿条干燥、焙烧；（4）用钼-镍-磷溶液对所得条形物进行浸渍，浸渍湿条干燥、焙烧，即制得本发明的催化剂。

上述的纳米含硅化合物优选纳米二氧化硅（其它可能用的物质），粒径为 6～100nm。胶溶酸水溶液为含硝酸的水溶液，所用钼-镍-磷溶液为采用工业级碱式碳酸镍、氧化钼和含磷酸的水溶液制成。

本发明催化剂增加了催化剂酸度、改善了酸强度分布，使催化剂更适于重质馏分油的加氢处理反应，实验表明与现有催化剂相比，本发明催化剂有脱氮活性可以提高 20%左右。

本发明的制备方法改变了传统含氧化铝-氧化硅催化剂的制备方法，具体具

有如下优点：

（1）采取的新硅源如纳米二氧化硅具有粒度小、高度分散性及优异的稳定性等特点，添加此硅源既可以消除过程对催化剂微观结构的影响，又可以有效控制产品性质。

（2）采取特殊方法添加硅助剂如将纳米二氧化硅的做成胶溶剂，二氧化硅在胶溶质上均匀分散，然后再与含铝源物料混捏，可以减弱全混捏方法带来的不良影响，促使二氧化硅在催化剂上均匀分布，提高二氧化硅的利用率，抑制过多非活性物质生成，保证大部分金属都产生催化活性中心。

（3）本发明方法制备的催化剂，酸强度分布适宜，金属分布均匀。

（4）由于不增加额外步骤，简便易行，容易掌握，且降低生产成本。

4、具体实施方式

本发明通过改变催化剂硅助剂的来源和加入方法，进而改进催化剂的性能。本发明关于加氢处理催化剂制备的具体办法为：

（1）将大孔氢氧化铝粉和/或小孔氢氧化铝粉与助挤剂等按需要的比例加入预混器混合均匀，预混 5～20 分钟；

（2）加入计算量的含有纳米二氧化硅的胶溶剂混合物(二氧化硅加入量为 0.5～10%)，混捏 20～60 分钟成为可塑体；

（3）将所得可塑体挤条成型，所得湿条在 90～150℃干燥 4～10 小时，然后在 450～650℃焙烧 1～6 小时。

上述的大孔氧化铝的孔容为 0.7～1.1ml/g，平均孔直径为 6.0～11.0nm，比表面积为 300～380$m^2$/g；小孔氧化铝的孔容为 0.2～0.6ml/g，平均孔直径为 2.0～10.0nm，比表面积为 200～300$m^2$/g；大孔氧化铝与小孔氧化铝的重量混合比为 1：1～1：5。纳米含硅化合物的加入方法可以为：（a）纳米含硅化合物用胶溶酸水溶液润湿后再与上述含铝源物料混捏，（b）用小孔氢氧化铝与胶溶酸水溶液和纳米含硅化合物混合（做胶溶剂），然后再与上述含铝源物料混捏，（c）纳米

含硅化合物用去离子水润湿后与上述含铝源物料混捏，（d）分步加入，在上述（a）、（b）和（c）中任两步或两步以上中分别加入，然后再与上述含铝源物料混捏。优选将大孔氢氧化铝和部分小孔氢氧化铝混合后，加入用另一部分小孔氢氧化铝与纳米二氧化硅、胶溶酸水溶液制成的胶溶剂，其中小孔氢氧化铝的混入部分与做胶溶剂部分的重量比为 1：1~25：1。

（4）称取一定量的工业级碱式碳酸镍、氧化钼和含磷酸的水溶液配成钼-镍-磷溶液，然后用该溶液对所得条形物进行浸渍，浸渍湿条在 90～150℃干燥 1～5 小时后，再经 430～550℃焙烧 1～5 小时，即制得本发明的催化剂。

本发明方法制备的催化剂可用于重质油的加氢处理，尤其适用于重质馏分油的加氢处理过程，具有较好的加氢性能。

下面结合实施例进一步说明本发明技术方案。

比较例 1

本实例按美国专利 US4，446，248 制备催化剂的过程。

分别取抚顺石化公司催化剂厂以三氯化铝、氨水为原料生产的大孔氢氧化铝粉和德国生产的含水 SB 氧化铝粉 180g 和 230g，15g 浓度为 65m%的浓硝酸和 350g 水混捏成为可塑体，用挤条机挤成直径 1.4mm 三叶草条，110℃干燥 4 小时，在空气流下，550℃焙烧 4 小时，得到 r-氧化铝载体；再用浸渍法负载镍、钼和磷活性组分，所得湿条 110℃干燥，在空气流下，500℃焙烧 4 小时，得催化剂 C1。

比较例 2

本实例按中国专利 CN1047961C 制备催化剂的过程。

取 120g 中国专利 CN1048651C 制备的γ-氧化铝载体，该载体为直径 1.4 mm 四叶草条，孔容为 0.66ml/g，比表面积为 320$m^2$/g，平均孔直径为 7.8nm，3～15nm 孔径分布占总孔径的 90.5%，堆积密度为 0.58g/ml。将上述载体先用 240ml 含 0.05g 氢氧化铵水溶液预浸，室温下老化 1 小时，排出预浸液，然后用等体积的镍-钼-磷溶液浸渍 1.5 小时，排出母液，110℃干燥 4 小时，在空气流下，500±

10℃焙烧 4 小时。最终得催化剂 C2。

实施例 1

分别取抚顺石化公司催化剂厂以三氯化铝、氨水为原料生产的大孔氢氧化铝粉和德国生产的含水 SB 氧化铝粉 180g 和 230g，加入预混器混合均匀，预混 15 分钟；加入用天津化工有限公司生产的分析纯纳米二氧化硅制成的胶溶剂 340g（其中二氧化硅含量为 7m%），混捏 25 分钟成为可塑体；将所得可塑体挤条成型，所得湿条在 110℃干燥 6 小时，然后在 500℃焙烧 4 小时，得载体 B3。

实施例 2

在实施例 1 中，把含有二氧化硅的胶溶剂的加入量由 340g 换成 240g，另加 110g 含有 2.8 m%硝酸的水溶液，即成本例，得载体 B4。

实施例 3

在实施例 1 中，把含有二氧化硅的胶溶剂的加入量由 340g 换成 100g，另加 240g 含有 2.8%硝酸水溶液，即成本例，得载体 B5。

实施例 4

在实施例 1 中，将纳米二氧化硅按上述（a）的加入方法加入，即成本例，得载体 B6。

实施例 5

本实施例介绍钼-镍-磷溶液和催化剂的制备过程。

先取一定量的氧化钼、碱式碳酸镍、磷酸和去离子水，按照常规的配置钼-镍-磷溶液的方法配置 $MoO_3$ 含量为 38g/100ml，NiO 含量为 7.2g/100ml，P 含量为 3.0g/100ml 的溶液。再称量载体 B3、B4、B5 和 B6 各自 100g，分别加入 250 ml 钼-镍-磷溶液中浸渍，浸渍 2.0 小时，排除母液，浸渍湿条在 110℃干燥 4 小时，再 500℃焙烧 4 小时，即制得催化剂 C3、C4、C5 和 C6。

实施例 6

本实施例为以上各例催化剂的理化性质和活性评价结果。

采用 X 光电子能谱（XPS）测试各例催化剂 Mo、Ni 表面分散结果见表 1。

各例催化剂的理化性质及活性评价结果见表 2。

评价用原料油性质见表 3。

在 100ml 加氢装置上对比评价了各例催化剂的加氢脱氮、加氢脱硫的活性。催化剂评价采用一次通过流程，氢气和原料油混合后自上而下通过催化剂床层，催化剂装入反应器后，先在硫化氢气氛下预硫化，使其转化为硫化态，然后进行加氢反应，反应工艺条件：反应氢力为 14.7MPa，反应温度为 375℃；体积空速为 $1.0h^{-1}$；氢油比（v）为 1000：1，活性评价结果见表 2。

从表 1 看，本发明催化剂与 C1 及 C2 催化剂体相中 $MoO_3$ 含量相近，但 NiO 高出 0.5～0.7%，氧化态 Mo 富集表面，硫化后 Mo 向体相近移，Ni 向表相迁移，硫化过程中钼就开始聚集（用 X 光衍射检测有 $MoS_2$ 晶相）；从 XPS 结果看，本发明硫化态催化剂表相的 Mo/Al 原子比远高于 C1 及 C2 催化剂，而 Ni/Al 原子比明显低于 C1 及 C2 催化剂，说明本发明催化剂金属富集表面且分散均匀。

从表 2 看出，几种催化剂孔容和比表面积相差不大，但用 TPD-$NH_3$ 测得的表面总酸量却相差很大，本发明催化剂的总酸量较高为 0.6~0.7mmol/g，特别是 150~250℃的弱酸量和 250~400℃的中强酸量分布占总酸量的 90%~95%，而大于 400℃的强酸量分布仅占总酸量的 5%~10%，远远低于 C1 及 C2 催化剂强酸量分布大于 30%的数值。由此可见，本发明催化剂的酸强度分布较适宜，因此催化剂的总体加氢性能，特别是加氢脱氮和加氢脱硫的活性均明显高于 US4，446，248 及 CN1047961C 专利所述催化剂。

表 1　氧化态催化剂 XPS 结果

| 催化剂 | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 体相组成 | | | | | | |
| $MoO_3$，m % | 24.1 | 24.9 | 25.5 | 24.2 | 25.1 | 24.7 |
| NiO，m % | 3.56 | 3.50 | 4.14 | 4.00 | 4.20 | 4.10 |
| Mo/Al 原子比 | 0.129 | 0.141 | 0.155 | 0.138 | 0.143 | 0.147 |
| Ni/Al 原子比 | 0.0373 | 0.0385 | 0.0485 | 0.0441 | 0.0459 | 0.0470 |
| 表相组成 | | | | | | |
| 氧化态 | | | | | | |
| Mo /Al 原子比 | 0.2.01 | 0.208 | 0.212 | 0.2.03 | 0.210 | 0.205 |
| Ni/Al 原子比 | 0.0189 | 0.0197 | 0.0245 | 0.0213 | 0.0257 | 0.0237 |
| 硫化态 | | | | | | |
| Mo /Al 原子比 | 0.116 | 0.119 | 0.151 | 0.134 | 0.140 | 0.141 |
| Ni/Al 原子比 | 0.0435 | 0.0429 | 0.0405 | 0.0389 | 0.0409 | 0.0402 |

表 2　催化剂理化性质

| 催 化 剂 | | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 理化性质 | | | | | | | |
| 孔容积，$cm^3/g$ | | 0.321 | 0.359 | 0.335 | 0.351 | 0.345 | 0.328 |
| 比表面积，$m^2/g$ | | 158 | 168 | 162 | 164 | 165 | 161 |
| 平均孔径，nm | | 8.1 | 7.6 | 7.8 | 8.0 | 7.9 | 8.1 |
| 堆积密度，$g/cm^3$ | | 0.870 | 0.890 | 0.917 | 0.909 | 0.915 | 0.908 |
| 总酸量(TPD-$NH_3$)，mmol/g | | 0.527 | 0.557 | 0.695 | 0.667 | 0.653 | 0.686 |
| 酸度分布 (TPD-$NH_3$) mmol/g | 150～250℃ | 0.194 | 0.207 | 0.311 | 0.298 | 0.284 | 0.337 |
| | 250～400℃ | 0.168 | 0.179 | 0.318 | 0.311 | 0.309 | 0.299 |
| | 400～500℃ | 0.042 | 0.051 | 0.020 | 0.023 | 0.029 | 0.000 |
| | ＞500℃ | 0.123 | 0.120 | 0.042 | 0.035 | 0.031 | 0.048 |
| $MoO_3$，m % | | 24.1 | 24.9 | 25.5 | 24.2 | 25.1 | 24.7 |
| NiO，m % | | 3.56 | 3.50 | 4.14 | 4.00 | 4.20 | 4.10 |
| $P_2O_5$，m % | | 6.29 | 6.43 | 6.54 | 6.21 | 6.55 | 6.27 |
| $SiO_2$，m % | | -- | 2.54 | 5.51 | 3.60 | 1.77 | 5.41 |
| 硅源 | | 无 | 水玻璃 | 纳米硅 | 纳米硅 | 纳米硅 | 纳米硅 |
| 活性评价结果 | | | | | | | |
| 生成油含硫量，μg/g | | 175 | 102 | 49 | 52 | 47 | 55 |
| 生成油含氮量，μg/g | | 22.3 | 15.5 | 6.0 | 6..1 | 6.3 | 6.5 |
| 相对脱氮活性，% | | 92.2 | 100.0 | 120.5 | 120.1 | 119.4 | 118.7 |

※相对脱氮活性规定参比催化剂 **C2** 为 100，其余按相对脱氮活性=ln(Nf/Np)/ln(Nf/Npr)×100 计算得出，其中 Nf 为原料油含氮量，Np 和 Npr 分别为参比剂和其它催化剂加氢生成油的含氮量。

**表 3　原料油性质**

| 原料油 | 胜利 VGO |
|---|---|
| 密度（20℃），$g/cm^3$ | 0.8995 |
| 馏程，℃ | |
| IBP | 322 |
| 50% | 448 |
| EBP | 549 |
| 残炭，% | 0.52 |
| 硫，m% | 0.55 |
| 氮，μg/g | 1600 |